# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

04-229151

(43)Date of publication of application: 18.08.1992

(51)Int.Cl.

A23L 1/226

C11B 9/00 C11B 9/02

(21)Application number: 03-176102

(71)Applicant: QUEST INTERNATL BV

(22)Date of filing:

20.06.1991

(72)Inventor: SIMMONS JOHN

VISSER JAN

(30)Priority

Priority number: 90 90306873

Priority date: 22.06.1990

Priority country: EP

#### (54) PRODUCTION OF FLAVOR MIXTURE

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce a flavor mixture containing a large amt. of aliphatic aldehydes derived from fatty acid or fatty acid derivs. and other compds.

CONSTITUTION: Fatty acids or fatty acid derivs. are heated to sufficiently high temp. for an enough time in the presence of an oxidant and an antioxidant to obtain a flavor mixture with desired concn. in an oxide mixture.

#### (19)日本国特許庁 (JP)

# (12) 公開特許公報(A) (11)特許出願公開番号

# 特開平4-229151

(43)公開日 平成4年(1992)8月18日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>		識別記号	庁内整理番号	FΙ	技術表示箇所
A 2 3 L	1/226	В	7823-4B		
C11B	9/00	J	2115-4H		
	9/02		2115-4H		

#### 審査請求 有 請求項の数21(全 12 頁)

ー・ブ
NAL
гѕн
ي
エグ
1
イゼ
こ続く

## (54) 【発明の名称】 風味混合物の製造方法

## (57)【要約】

[目的] 脂肪酸又は脂肪酸誘導体から誘導された脂肪 族アルデヒド及びその他の化合物を豊富に含有する風味 混合物を製造する。

[構成] 脂肪酸又は脂肪酸誘導体を、酸化剤と酸化防止剤の存在下に、十分な時間、十分に高い温度まで加熱して、酸化混合物中の所望の濃度の風味化合物を得る。

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 脂肪酸又は脂肪酸誘導体の酸化によって 風味混合物を製造する方法であって、脂肪酸又は脂肪酸 誘導体を、酸化剤と少なくとも 0.1重量%の酸化防止剤 の存在下に、十分な時間、十分に高い温度まで加熱し て、酸化混合物中の所望の濃度の風味化合物を得ること を特徴とする、方法。

【請求項2】 加水分解された動物性又は植物性の脂肪 を脂肪酸の源として使用することを特徴とする、請求項 1の方法。

【請求項3】 ポリ不飽和脂肪酸又はポリ不飽和脂肪酸 に富んだ混合物を使用することを特徴とする、請求項1 又は請求項2の方法。

【請求項4】 脂肪酸誘導体が動物性又は植物性の脂肪 であることを特徴とする、請求項1の方法。

【請求項5】 ポリ不飽和脂肪酸に富んだ脂肪を使用す ることを特徴とする、請求項4の方法。

【請求項6】 酸素を酸化剤として使用することを特徴 とする、請求項1乃至5のいずれか1請求項の方法。

【請求項7】 温度を30乃至 350℃の間に保つことを特 20 徴とする、請求項1乃至6のいずれか1請求項の方法。

【請求項8】 温度を50乃至 180℃の間に保つことを特 徴とする、請求項7の方法。

【請求項9】 温度を65乃至 125℃の間に保つことを特 徴とする、請求項8の方法。

【請求項10】 加熱時間が30秒乃至 100時間であるこ とを特徴とする、請求項1乃至9のいずれか1請求項の 方法。

【請求項11】 加熱時間が1乃至20時間であることを 特徴とする、請求項10の方法。

【請求項12】 極性溶媒又は極性溶媒中の、鉱酸のア ルカリ金属又はアルカリ土類金属塩の溶液を、反応媒体 として、全酸化混合物の95重量%までの量で存在させる ことを特徴とする、請求項1乃至11のいずれか1請求項 の方法。

【請求項13】 極性溶媒が、水、グリセロール、又は プロピレングリコールであることを特徴とする、請求項 12の方法。

【請求項14】 反応媒体の量が、全酸化混合物の20万 至50重量%であることを特徴とする、請求項12又は請求 40 項13の方法。

【請求項15】 酸化防止剤を、プチル化ヒドロキシト ルエン、プチル化ヒドロキシーアニソール、投食子酸エ ステル、トコフェロール、トコドリエノール、アスコル ピン酸又はアスコルビン酸誘導体から選択することを特 徴とする、請求項1万至14のいずれか1請求項の方法。

【請求項16】 酸化防止剤を、トコフェロール、ブチ ル化ヒドロキシーアニソール、又は没食子酸エステルか ら選択することを特徴とする、請求項15の方法。

存在させることを特徴とする、請求項1乃至16のいずれ か1請求項の方法。

【請求項18】 風味成分を酸化混合物中の脂肪酸又は 脂肪の一部又は全部から分離することを特徴とする、請 求項1乃至17のいずれか1請求項の方法。

【請求項19】 請求項1乃至18のいずれか1請求項の 方法によって得られた風味混合物から分離された風味成 分。

【請求項20】 請求項1乃至18のいずれか1請求項の 10 方法によって得られた風味混合物を含む風味組成物。

【請求項21】 請求項1乃至18のいずれか1請求項の 方法によって得られた風味混合物又は風味成分を含む食

#### 【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、脂肪酸の制御された酸 化による風味混合物の製造方法に関する。より詳細に述 べると、本発明は、酸化防止剤の存在下に脂肪酸又は脂 肪酸誘導体を酸化することによって、そのような混合物 を製造する方法に関する。本発明は、また、そのような 方法によって得られる風味混合物及びそのような風味混 合物を含有する風味組成物及び食品に関する。

[0002]

【従来の技術】本技術分野においては、動物及び植物性 の油脂の特定の風味が、これらの油脂の酸化劣化から誘 導された化合物が微量存在していることに依存している ことが知られている。飽和又は不飽和の脂肪族アルデヒ ドがそのような酸化生成物に含まれる。アイ・ホーンス タイン(I. Hornstein)の「風味剤の化学と生理学(TheC 30 hemistry and Physiology of Flavours)」、ジ・アビ ・パブリッシング・カンパニー・インク(The AVI Publi shing Company Inc.)、1967年、第10章から、動物性脂 肪の種特異的風味が空気中で加熱することによって増強 できることが知られている。ジェー・イー・キンセラ (J. E. Kinsella)の食品技術(Food Techno-logy)、197 5年5月、82~98頁から、脂肪族アルデヒドはバターの 風味に重要な貢献をしているが、それらが臨界濃度を越 えて蓄積すると、「酸化した ( oxi-dized ) 」風味の 変化(off-flavour) を生じることが知られている。同様 の問題がその他の油脂についても知られており、過度の 酸化を防ぐために酸化防止剤がしばしば添加されてい る。これについては、ブイ・エヌ・ウェイド(V. N. Wad e)らのミルヒビッセンシャフト( Milchwissenschaft)、 41 (8)、 1969 年、479~482 頁、シーエイチ・エヌ・ ラオ(Ch. N. Rao)らの Asian J. Dairy Res. 3、1984 年、127 ~130 頁を参照されたい。欧州特許第 172 275 号には、酵素で改質したミルク脂肪ともう一つの脂肪物 質との混合物を加熱することによって、バター様或いは 動物性タイプの風味剤を製造する方法が記載されてい 【請求項17】 酸化防止剤を、少なくとも 0.5重量% 50 る。欧州特許第298 552号には、バター様の風味を付与

するための風味剤濃縮物をバター脂肪の酸化によって製 造する方法が記載されている。この方法によって得られ た酸化バター脂肪は9個までの炭素原子を有する脂肪族 アルデヒドを数 ppg含んでいた。

#### [0003]

【発明が解決しようとする課題】一方、脂肪の劣化から 誘導された脂肪族アルデヒド及びその他の化合物が風味 剤工業において重要な役割を果たしており、所望の程度 の風味を付与するか或いは所望の程度まで風味を強化す るために、多くの風味組成物及び食品に少量添加するこ 10 とが知られている。従って、そのような化合物に富んだ 風味混合物に対する要望がある。

#### [0004]

【課題を解決するための手段】ここで、酸化防止剤の存 在トに脂肪酸又は脂肪酸誘導体の制御された酸化を行う ことによって、脂肪の劣化から誘導された種々の脂肪族 アルデヒド及びその他の風味化合物に富んだ風味混合物 が得られることが判明した。酸化混合物は、そのまま風 味混合物として使用することができ、またアルデヒド及 びその他の化合物を濃縮するか或いは酸化混合物から分 20 離して、より濃縮された風味混合物を製造してもよい。

【0005】本発明によれば、脂肪酸又は脂肪酸誘導体 を、酸化剤と酸化防止剤の存在下に、十分な時間、十分 に高い温度まで加熱して、酸化混合物中の所望の濃度の 風味化合物を得る。

【0006】本発明において使用される脂肪酸は、4乃 至26の炭素原子、好ましくは14より多くの炭素原子を有 する脂肪族カルポン酸である。モノ及び特にポリ不飽和 脂肪酸又はこれらの酸に富んだ混合物が好ましい。脂肪 酸誘導体には、脂肪酸塩、特にアルカリ金属又はアルカ 30 リ土類金属との塩、及び1価又は多価アルコールの脂肪 酸エステルが含まれる。このようなエステルの例には、 エチルエステル、(みつろうのような)特定の天然ワッ クス中及び(ホホバ油のような)油中に見られるものの ような長鎖脂肪族アルコールのエステル、及び動物性及 び植物性の固体又は液体脂肪(後者は本技術分野におい て油と称される)のようなグリセロールのモノ、ジ、又 はトリエステルがある。動物性脂肪の例には、獣脂、乳 脂肪、小羊脂肪、鶏脂肪、卵脂肪、及び魚油がある。植 物性脂肪の例には、オリーブ油、ヒマワリ油、ココナッ 40 ツ油、ピーナッツ油、胡麻油、パーム油、パーム核油、 アマニ油、サフラワー油、大豆油、アポカド油、アーモ ンド油、ヘーゼルナッツ油、月見草油、その他がある。 不飽和、特にポリ不飽和脂肪酸に比較的富んだ脂肪が好 ましい。分枝鎖脂肪酸を含む脂肪も好ましく、それらは いくつかの脂肪中に比較的少量含まれている。動物性又 は植物性脂肪はそのままで本発明の方法において使用で き、またそれらを初めに化学的又は酵素的加水分解処理 してもよい。この場合、脂肪酸を初めに加水分解混合物 から単離するか、或いは加水分解混合物をそのまま本発 50 ロール及びプロピレングリコールのようなポリオール、

明の方法において使用する。加水分解に使用される条件 にもよるが、この反応を本発明の方法と結合させること さえ可能である。特に好ましい脂肪酸はリノール酸、リ ノレン酸、及びアラキドン酸であり、特に好ましい脂肪 はこれらの脂肪酸の一種以上に富んだものである。

【0007】本発明の方法において使用される酸化剤 は、酸素、過酸化水素(又はその源)、オゾン、Cu<sup>2</sup> 又はFe<sup>®</sup> のような酸化金属イオン、又はこれらの酸化 剤の適当な組み合わせである。酸素が使用される場合、 酸素は純粋な酸素でも酸素と不活性気体との混合物でも よい。簡便であるという理由により、空気が好ましい酸 素源である。

【0008】本発明の方法に適する酸化防止剤は、単一 の化合物、或いは酸化を防止するか又は遅らせることが 一般に認められている化合物の混合物である。食品規制 法によって食品中、特に脂肪中、に含まれること或いは 添加することが認められている酸化防止剤が好ましい。 特に好ましいのは、プチル化ヒドロキシトルエン、プチ ル化ヒドロキシーアニソール、没食子酸エステル、トコ フェロール、トコトリエノール、アスコルピン酸及びそ の塩、及びアスコルビルパルミテートのようなエステル である。トコフェロールが特に好ましい。酸化防止剤 は、脂肪酸又は脂肪の量に基づいて、少なくとも 0.1重 量%の量で存在しなければならない。酸化防止剤は、 0.5重量%以上の量で存在するのが好ましく、1重量% 以上が特に好ましい。 100%のように高くすることもで きるが、50%より多くの量で有用なのは希である。これ らの酸化防止剤の量は、脂肪酸又は脂肪中に天然に予め 存在している可能性のある酸化防止剤に加えて、実際に 反応混合物に添加された量である。一般に、天然に存在 しているそのような酸化防止剤の量は極僅かであり、本 発明において使用される量に比較すれば無視できる。

【0009】 制御された酸化を行う温度は重要ではな い。適切な時間内にプロセスを完了させるためには、30 ℃以上の温度を使用するのが好ましく、50℃以上がより 好ましく、65℃以上が特に好ましい。特に注意すれば35 0℃のような高温も使用できるが、多くの場合、得られ る風味混合物の品質が 180℃より高い温度での望ましく。 ない副反応によって影響を受ける。本発明の方法は一般。 に 125℃より低い温度で行われる。

【0010】加熱時間は、使用される温度及び所望のア ルデヒドの濃度と割合に依存する。非常に高い温度では 僅か30秒の加熱時間でも十分な場合があり、一方、30℃ 付近の温度では 100時間までの加熱時間が必要なことも ある。一般に、1万至20時間の加熱時間で十分である。

【0011】制御された酸化は、脂肪酸、脂肪酸混合 物、又は脂肪そのものについて行うことができるが、適 当な反応媒体を添加することもできる。特に適する反応 媒体は水及びその他の極性溶媒であり、例えば、グリセ

或いはこれらの溶媒中の、塩化ナトリウム又は塩化カリ ウムのような鉱酸のアルカリ金属又はアルカリ土類金属 塩の溶液である。このような反応媒体は、全酸化混合物 の95重量%までの量、特に50重量%までの量で使用でき る。20%以上の量で使用するのが好ましい。酸化反応は 1から10の間のpHで行うことができるが、pHは 2.5万至 8 であるのが好ましい。

【0012】反応はただ単に、開放又は密閉容器中で、 攪拌(stirring)、振盪(shaking) 、振動(vibration) 、 その他のような適当な方法のいずれかによって攪拌しな 10 がら、反応混合物を加熱することによって行うことがで きる。反応温度が反応媒体の大気圧下での沸点よりも高 い場合、密閉容器を常に使用すべきである。閉放容器が 使用される場合、例えば、還流冷却器又はコールドトラ ップを使用することによって、大気中に揮発性のアルデ ヒドが失われないように注意しなければならない。酸素 は、空気のような酸素含有気体混合物の気泡を反応混合 物中に通すか、或いは上述の攪拌方法のいずれかによっ て大気中の酸素を反応混合物中に分散させることによっ て、簡便に供給できる。

【0013】以上で概略を説明したように、本発明の方 法によって得られる酸化混合物は、脂肪族風味剤アルデ ヒド及びその他の風味剤成分の含有率が高いので、価値 の高い風味混合物である。このようなアルデヒドには、 n-ペンタナール、n-ヘキサナール、n-ヘプタナール、n-ノナナール、シス-3- ヘキセナール、トランス-2- ノネ ナール、トランス-2- デセナール、シス・トランス- 及 びトランス・トランス-2,4- ヘプタジエナール、シス・ トランス-、トランス・トランス-、及びトランス・シ ス-2,4- デカジエナールが含まれる。その他の風味剤成 30 分には、脂肪族ケトン、ラクトン、及び比較的短鎖の脂 肪酸が含まれる。これらのアルデヒド及びその他の成分 のいずれかが特定の風味混合物中に存在し、その量と割 合は脂肪酸又は脂肪の出発材料に応じて異なり、ある脂 肪酸はその他の脂肪酸よりも優先的に酸化されるので、 脂肪酸又は脂肪の混合物の酸化の結果は、個々の成分の 酸化の結果の合計とは異なるということも風味成分の量 と割合に影響している。風味混合物の組成は、酸化防止 剤の種類と量、及び時間、温度、混合の効率又は供給さ れる酸素の量のような反応条件によっても異なる。これ 40 らの変数を変化させることによって、特定の要望に適す るように風味混合物の風味特性を変化させることができ る。多くの場合、反応媒体が反応中に酸素で飽和されて いるのが好ましい。本発明の方法は、比較的高い含有率 のポリ不飽和アルデヒドを含む風味混合物を提供するの に特に有用である。

【0014】上述のようにして得られた酸化混合物はそ のままでも使用できるが、風味剤成分を依然として存在 している脂肪酸又は脂肪の一部又は全部から分離するこ とによってより濃縮された風味混合物にすることがで 50 6

き、また酸化混合物を分別して異なった量及び/又は割 合の風味成分を含む別の風味混合物を生成することがで き、さらに単一の風味成分を与えることもできる。この ような分離、濃縮、或いは分別は、蒸留、水蒸気蒸留、 トリアセチン、ジアセチン、又はトリエチルシトレート のような適当な溶媒との共蒸留、イソプロパノールのよ うな適当な溶媒からの結晶化による脂肪の除去、例えば エタノールによる抽出、クロマトグラフィー技術、その 他のような本技術分野において公知の方法を使用して行 うことができる。

【0015】本発明による風味混合物は、そのままで食 品に添加することができ、また適当な希釈剤又は担持体 と組み合わせてもよく、或いは例えば噴霧乾燥又は本技 術分野で公知のその他のカプセル化技術によって粉末生 成物に転換してもよい。多くの場合、風味混合物をその 他の風味成分と組み合わせて風味組成物にするのが有利 である。本発明の風味混合物は、糖とアミノ酸及び/又 は硫黄化合物との間のメイラード型又はアマドリ型の反 応によって得られる風味成分と組み合わせるのに非常に 適している。このような組み合わせはメイラード反応が 起こった後に行うことができる。別の実施態様において は、本発明の風味混合物用の出発材料をメイラード反応 の前又は最中に添加して、メイラード反応と脂肪酸の酸 化を同時に起こさせる。

【0016】本明細書中において使用される「風味組成 物(flavouring composition)」という用語は、天然及び /又は合成由来の風味成分(flavouring ingredient) の 混合物であって、所望により適当な溶媒に溶解されてい るか、粉末物質と混合されているか、或いは粉末生成物 に加工されており、食品に所望の風味を付与するために 使用されるものを意味する。本明細書中において使用さ れる「食品(food)」という用語は、人間又は動物によっ て経口消費されることを目的とした固体、半固体、又は 液体生成物を意味する。本発明による風味混合物と組み 合わせて使用することができる風味成分は本技術分野に おいて公知であり、例えば、エス・アークタンダー(S. Arctander)の「天然由来の芳香及び風味材料(Perfume a nd Fla-vor Material of Natural Origin)」、米国、 ニュージャージー、エリザベス、(1969)、ティー・イー ・フリア(T. E. Furia) らの「シーアールシー・フェナ ロリの風味成分のハンドブック(CRC Fenaroli's Handbo ok of Flavor Ingredients)」第2版、クリープランド のシーアールシー・プレス・インク(CRV Press Inc. 、 (1975)、エイチ・ピー・ヒース(H. B. Heath) の「風味 剤の源の本(SourceBook of Flavors)」、コネチカッ ト、ウェストポートのジ・アビ・パブリッシング・カン パニー・インク(The Avi Publishing Co. Inc.)、(198 1)、及び「風味及び芳香材料(Flavor and Fragrance Ma terials)-1989」、米国、イリノイ、フィートンのオル アード・パブリッシング・コーポレーション ( Allure d Publ. Corp.)などに記載されている。

【0017】本発明による風味混合物又はそれらを含有 する風味組成物は、スープ、ソース、グレービー、ドレ ッシング、肉製品、スナック、ショートニング、マーガ リン、スプレッド、バター脂肪置換体含有生成物を含む 乳製品、ベーカリー製品、菓子製品などのような、脂 肪、クリーム、又は乳製品のような風味を必要とするか 或いは既に有している食品及び食品成分の感応的品質を 改善するのに特に適している。本発明の酸化混合物のい くつかは、香料及び化粧品の臭気特性を改善するための 10 成分としても使用できる。

【0018】本発明を以下の実施例によって説明する が、本発明はこれらの実施例に限定されるものではな W.

#### [0019]

【実施例】以下の全ての表中において、酸化防止剤の含 有率は重量%で表されており、アルデヒドの含有率は脂 肪酸又は脂肪の重量に基づくppmで表されている。

#### 【0020】実施例1

以下に記載の一般的手順を、表中に示す脂肪酸又は酸 20 乃至4表に示す。 混合物を使用して、第1乃至4表の酸化混合物を調製す るのに用いた。

\*【0021】300 mlのエルレンマイヤーフラスコ中の50 gの脂肪酸と25gの水との混合物に、特定量のトコフェ ロール濃縮物 4-50 [パーム油中の、αートコフェロー ルに富む数種のトコフェロール混合物の50%溶液、オラ ンダ、ボルメルビアーのヤン・デッカー(Jan Dekker)に よって市販されている)を添加して、酸化混合物の脂肪 酸に対するトコフェロールの表中に示されている濃度を 与えた。混合物を85℃で8時間加熱しながら、実験用振 盪器を用いて空気中で振盪した。冷却後、水性層を分離 し、脂肪酸層を、ガスクロマトグラフィーによって、外 部標準を使用し、オランダ、ミッデルブルグのクロムバ ック・インターナショナル・ビー・ブイ (Chrompack In ternational B.V.)  $\mathcal{O}$ , df=0.29  $\mu$ m  $\mathcal{O}$ 25m  $\times$  0.3mm  $\mathbb{W}$ COT 石英ガラスカラム(fused silica column) FFAP CB を備えたカルロ・エルパ (CarloBrba) GC 6000 上で、 プログラムされた (4℃/分) 80~240 ℃のカラム温 度:260 ℃の検出器温度:250 ℃のインジェクター温

度;キャリヤーガスとしてヘリウムを使用して、アルデ

ヒド含有率について分析した。結果の概略を以下の第1

[0022]

第1表: リノール酸;85℃;8時間

トコフェロール	0. 25	0. 50	1,00	2.00	4.00	8. 00
ヘキサナール	80	80	100	120	50	70
c, t-2, 4-デカジエナール	60	60	70	80	100	120
t. t-2.4-デカジエナール	160	140	150	160	100	100

30 [0023] 第2表: リノレン酸;85℃;8時間

トコフェロール	0. 25	0.50	1.00	2.00	4.00	8,00
C-3-ヘキセナール	50	50	70	100	170	390
c, t-2,4-ヘプタジエナール	60	60	140	160	520	830
t, t-2, 4-ヘプタジエナール	100	90	120	120	200	300

[0024]

第3表: オレイン酸;85℃;8時間

トコフェロール	0. 25	0.50	1.00	2.00	4.00	8.00
ノナナール	40	60	60	70	60	50
t-2-デセナール	60	50	50	60	50	50

[0025]

第4表: オレイン酸:リノール酸:リノレン酸 = 1:1:1:85℃:8時間

トコフェロール	0.25	0.50	1.00	2.00	4.00	8.00
ヘキサナール	- 60	100	90	110	70	120
c-3-ヘキセナール	20	30	30	50	130	210

9						10
ノナナール	20	40	30	40	30	40
c, t-2, 4-ヘプタジエナール	20	30	30	60	240	290
t, t-2, 4-ヘプタジエナール	40	40	40	50	110	120
t-2-デセナール	30	40	30	40	40	40
c, t-2,4-デカジエナール	40	60	50	50	90	80
t, t-2, 4-デカジエナール	110	170	130	110	90	80

# [0026] 実施例2

混合物の20gと10gの水との混合物4組を、以下の第5 表に記載の4つの異なった酸化防止剤の存在下に、実施 例1の手順を使用して酸化した。いずれの場合も、酸化 防止剤濃度は脂肪酸の重量に基づいて4%であった。\*

\*「α-トコフェロール」はトコフェロール濃縮物 4-50 であった。「δ-トコフェロール」はオランダ、ポルメ オレイン酸、リノール酸、及びリノネン酸の 1:1:1の 10 ルビアーのヤン・デッカーから得たものであり、δート コフェロールに富んだトコフェロール混合物である。得 られた各酸化混合物をそれらのアルデヒド含有率につい て分析した。結果を以下に示す。

[0027]

第5表: 脂肪酸混合物 1:1:1:85℃:8時間

酸化防止剤	вна	C8-没食	δートコ	α-トコ
		子酸エステル	フェロール	フェロール
ヘキサナール	230	140	130	220
c-3-ヘキセナール	150	80	60	140
ノナナール	50	60	80	70
c, t-2, 4-ヘプタジエナール	190	50	70	180
t, t-2, 4-ヘプタジエナール	100	50	60	120
t-2-デセナール	80	60	70	90
c, t-2, 4-デカジエナール	190	60	110	190
t, t-2, 4-デカジエナール	210	50	150	270

# 【0028】実施例3

水、10重量%NaCl水溶液、又は25重量%NaCl水溶液のそ れぞれとの3組の混合物として、実施例1の手順を使用 して酸化した。混合物は全てトコフェロール (トコフェ※

※ロール濃縮物 4-50 として添加) を脂肪酸の4重量%の 濃度で含んでいた。得られた各酸化混合物をそれらのア 実施例2の脂肪酸混合物を、20gの脂肪酸と10gの 30 ルデヒド含有率について分析した。結果を以下の第6表 に示す。

[0029]

第6表: 脂肪酸混合物 1:1:1;85℃;8時間

水性相	水	10%NaCl	25%NaC1
ヘキサナール	220	130	110
c-3-ヘキセナール	140	70	50
ノナナール	70	60	60
c, t-2, 4-ヘプタジエナール	180	70	70
t, t-2, 4-ヘプタジエナール	120	70	60
t-2-デセナール	90	60	60
c, t-2, 4-デカジエナール	190	120	120
t, t-2, 4-デカジエナール	270	210	180

【0030】実施例4

20gのピーナッツ油と10gの水の混合物を、第7表に 示したトコフェロール濃度を与えるような量のトコフェ ロール濃縮物 4-50 の存在下に、実施例1の方法を使用 して酸化した。アルデヒド含有率を以下に示す。

[0031]

第7表: ピーナッツ油;85℃;8時間

トコフェロール	0.1	1.0	10.0
	0. 1	1.0	10.0
ヘキサナール	60	130	150
ノナナール	_	50	20
2-デセナール	-		90
c, t-2,4-デカジエナール	460	1120	1680
t, t-2,4-デカジエナール	730	1970	2160

#### 【0032】実施例5

示したトコフェロール濃度を与えるような量のトコフェ ロール濃縮物 4-50 の存在下に、実施例1の方法を使用 して酸化した。酸化混合物のアルデヒド含有率を以下の 第8表に示す。

【0033】サーディン油をアルカリ加水分解し、酸性\*

\*化し、その後脂肪酸を加水分解混合物の残りのものから 20gのサーディン油と10gの水の混合物を、第8表に 10 分離することによって、脂肪酸混合物を得た。100gの 量のこの脂肪酸混合物を上で概略を説明した異なる濃度 のトコフェロールの存在下に酸化した。酸化混合物のア ルデヒド含有率を同様に「加水分解サーディン油」とし て第8表に示す。

[0034]

第8表: (加水分解) サーディン油;85℃;8時間

	サーディン油			加水分	解サー	ディン油
トコフェロール	0.1	1.0	10.0	0.1	1.0	10.0
c-3-ヘキセナール	230	130	200	300	360	1180
c, t-ヘプタジエナール	260	530	1610	100	190	1770
t, t-ヘプタジエナール	240	200	240	120	140	250
t, c-2, 4-デカジエナール	220	450	1260	150	300	1710

#### 【0035】実施例6

20gの鶏脂肪(chicken fat) と10gの水の混合物を、 第9表に示したトコフェロール濃度を与えるような量の※

※トコフェロール濃縮物 4-50 の存在下に、実施例1の方 法を使用して酸化した。酸化混合物のアルデヒド含有率 を以下の第9表に示す。

[0036] 第9表: 鶏脂肪;85℃;8時間

トコフェロール	0.10	0.5	1.0	4.0	
ヘキサナール	80	90	80	110	
ノナナール		50	80	-	
2-デセナール	80	70	80	90	
c, t-2, 4-デカジエナール	280	550	850	1330	
t. t-2.4-デカジエナール	840	1200	1690	2090	

#### 【0037】 実施例7

20gの亜麻仁油と10gの水の混合物を、(亜麻仁油の 40 量に基づいて)第10表に示したトコフェロール濃度を与 えるような量のトコフェロール濃縮物 4-50 の存在下 に、実施例1の方法を使用して酸化した。

【0038】酸化混合物のアルデヒド含有率を以下の第 10表に示す。存在する50%トコフェロールを用いて得ら れた酸化混合物は、トコフェロールの溶媒として使用さ れ亜麻仁油の半分の量で存在するパーム油からの酸化生 成物も含んでいる。しかしながら、亜麻仁油のポリ不飽 和脂肪酸の比率はずっと大きいので、酸化混合物中の酸 化生成物は主に亜麻仁油脂肪酸から誘導される。

【0039】亜麻仁油の加水分解によって得られた脂肪 酸混合物「アイルランド、ダブリンのシェレックス・ケ ミカルズ(Sherex Chemicals)から市販されている]を20 gの量で10gの水とともに、上で概略を説明した異なる 濃度のトコフェロールの存在下に酸化した。酸化混合物 のアルデヒド含有率を同様に「加水分解亜麻仁油」とし て第10表に示す。

[0040]

第10表: (加水分解) 亜麻仁油:85℃;8時間

	加力	加水分解亜麻仁油				亜	床仁油	
トコフェロール	0.1	1.0	10.0	50.0	0.1	1.0	10.0	50.0
ヘキセナール	30	30	60	80	100	110	20	70
c-3-ヘキセナール	70	110	630	880	260	320	280	400
ノナナール	10	10	30		60	70	_	140
c, t-2,4-	60	90	1080	<b>164</b> 0	550	2250	3700	5070
ヘプタジエナール								
t, t-2,4-	100	140	410	560	580	860	550	670
ヘプタジエナール								
t-2-デセナール	10	20	10		70	50	· —	-
c, t-2, 4-	20	20	30	50	210	510	370	400
デカジエナール								
t, t-2,4-	60	70	40	30	550	880	520	450
デカジエナール								

#### 【0041】実施例8

20gの鶏脂肪と10gの水の混合物を、実施例6に記載 したように、異なる温度で、異なる濃度のトコフェロー ル濃縮物の存在下に酸化したが、振盪速度は遅くした。 酸化混合物中のヘキサナールと2,4-デカジエナールの含 20 混合物のアルデヒド含有率を以下の第12表に示す。 有率を第11表に示す。

[0042]

第11表: 鶏脂肪;異なる温度;8時間

トコフェロール	0.1	1.0	10.0	
		70 °C		
ヘキサナール	11	13	16	
c, t-デカジエナール	100	230	240	
t, tーデカジエナール	230	330	290	
				<i>30</i>
		85 ℃		
ヘキサナール	12	40	60	
c, t-デカジエナール	140	490	930	
i, t-デカジエナール	290	830	1130	
		95 °C		
ヘキサナール	30	30	120	
c, t-デカジエナール	200	590	1010	
t, t-デカジエナール	500	900	1230	
【0043】 <u>実施例9</u>				* 40
	<u>第</u>	12表:	<b>獣脂;</b> 9	6℃;8時間

トコフェロール 0 0.1 1.0 10.0 ヘキサナール 10 10 ノナナール 10 ± 3 ± 2  $\pm$  3 C-2-デセナール 10 ± 5 11 ± 4 c, t-2, 4-デカジエナール 10 10 30 60 t, t-2, 4-デカジエナール 15 15 50 60

【0045】<u>実施例10</u>

20gの獣脂(tallow)と10gの水の混合物を、第12表 に示したトコフェロール濃度(第1の欄はトコフェロー ルを添加していないものに相当する) を与えるような量 のトコフェロール機縮物 4-50の存在下に、実施例1の 方法を使用して酸化したが、温度は96℃であった。酸化

14

[0044]

20gのラードと10gの水の混合物を、第13表に示したトコフェロール濃度(第1の欄はトコフェロールを添加していないものに相当する)を与えるような量のトコフェロール濃縮物 4-50 の存在下に、実施例1の方法を\*

\*使用して酸化したが、温度は96℃であった。酸化混合物 のアルデヒド含有率を以下の第13表に示す。

16

[0046]

第13表: ラード;96℃;8時間

トコフェロール	0_	0.1	1.0	10.0	
ヘキサナール	90	17	50	50	
ノナナール	50	±10	20	20	
C-2-デセナール	120	20	50	50	
c, t-2, 4-デカジエナール	140	30	170	340	
t, t-2, 4-デカジエナール	220	40	250	430	

## 【0047】 実施例11

2つの酸化混合物を製造した。それぞれ、120 gの実施例 5 に記載のサーディン油の脂肪酸混合物、60 gの水、及び24 gのトコフェロール濃縮物 4-50 (脂肪酸に基づいて10%のトコフェロール)から成っていた。両方の混合物を還流冷却器を備えた開放容器中85℃で8時間加熱した。一方の混合物は、空気を泡状に吹き込みなが※20

※ら攪拌した。もう一方の混合物は、酸化混合物が大気中の酸素で通気されるように攪拌のみを行った。冷却後、 脂肪酸層を実施例1と同様にして分析した。結果を以下 の第14表に示す。酸化プロセス中に存在する酸素の量の 影響が示されている。

[0048]

[0050]

第14表: 加水分解サーディン油;85℃;8時間;10%トコフェロール

	気泡吹き込み	攪拌
c-3-ヘキセナール	90	160
c, t-2,4-ヘプタジエナール	380	200
t, t-2, 4-ヘプタジエナール	110	50
t, c-2, 4-デカジエナール	600	200

★るような量のトコフェロール濃縮物 4-50の存在下に、

#### 【0049】実施例12

20gのサーディン油と10gのグリセロールの混合物 を、第15表に示したトコフェロール濃度(第1の欄はト コフェロールを添加していないものに相当する)を与え★

30 実施例1の方法を使用して酸化したが、温度は96℃であった。酸化混合物のアルデヒド含有率を以下の第15表に示す。

第15表: サーディン油;96℃;8時間

トコフェロール	0	0.1	1.0	10.0	
c-3-ヘキセナール	120	90	100	120	
c, t-2, 4-ヘプタジエナール	80	90	190	580	
t, t-2, 4-ヘプタジエナール	90	80	110	100	
t, c-2, 4-デカジエナール	170	170	300	720	

第16表: 嘉脂肪;96℃;8時間

#### 【0051】実施例13

20gの鶏脂肪と10gのグリセロールの混合物を、第 16表に示したトコフェロール濃度を与えるような量のト コフェロール濃縮物 4-50 の存在下に、実施例1の方法 を使用して酸化したが、温度は96℃であった。酸化混合 物のアルデヒド含有率を以下の第16表に示す。

[0052]

 トコフェロール
 0.1
 1.0
 10.0

 ヘキサナール
 9
 6
 16

 c, t-2, 4-デカジエナール
 90
 180
 310

 t, t-2, 4-デカジエナール
 170
 270
 380

 [0 0 5 3] 実施例14

サーディン油から誘導した脂肪酸 (実施例 5 に記載し 50 たもの) の20gと10gの水、グリセロール、又はプロビ

レングリコールとの混合物を、それぞれ、4gのトコフェロール濃縮物 4-50 (脂肪酸に基づいて10%のトコフェロール)の存在下に、実施例1の方法を使用して酸化\*

\*したが、期間は5時間であった。酸化混合物のアルデヒド含有率を以下の第17表に示す。

18

[0054]

第17表: 加水分解サーディン油;85℃;5時間

トコフェロール	水	グリセロール	プロピレングリコール
c-3-ヘキセナール	380	500	320
c, t-2, 4-ヘプタジエナール	890	1060	780
t, t-2,4-ヘプタジエナール	100	160	90
t, c-2, 4-デカジエナール	1140	1260	1080

※下に異なる温度で酸化したが、振盪速度は遅くした。酸 化混合物中のアルデヒドの含有率を第18表に示す。

【0055】 実施例15

20gのサーディン油と10gの水の混合物を、実施例5に記載したように、異なる濃度のトコフェロールの存在※

[0056]

第18表: サーディン油;異なる温度;8時間

トコフェロール	0.1	1.0	10.0
		70 ℃	
c-3-ヘキセナール	90	110	120
c, t-ヘプタジエナール	170	340	330
t, t-ヘプタジエナール	100	80	60
t,c-デカジエナール	330	530	540
		85 ℃	
c-3-ヘキセナール	140	180	210
c, トーヘプタジエナール	190	590	1310
t, t-ヘプタジエナール	160	210	180
t,c-デカジエナール	290	840	1410
		96 ℃	
c-3-ヘキセナール	140	170	150
c, t-ヘプタジエナール	190	470	1030
t, トーヘプタジエナール	170	210	180
t,c-デカジエナール	370	560	1650

#### 【0057】 実施例16

以下のリストからの脂肪又は脂肪酸の100 g、50 gの 水、及び2 gのトコフェロール濃縮物 4-50 (脂肪酸又 は脂肪に基づいて1%のトコフェロール)の混合物を攪 乗の意見を以 拌し、選流下に2 時間加熱した。その後水性層を分離し 40 【0058】

た。得られる風味混合物を、3人の訓練された風味検査 員が感応的に検査し、それらが出発材料の脂肪及び脂肪 酸とは非常に異なっていたことを見出だした。風味検査 員の意見を以下に示す。

アポカド油 新鮮な、甘い、果物に似た、オレンジ様 甘い、脂肪質(fatty)、魚のような オレイン酸 甘い、脂肪質、鶏のような リノール酸 肯物のような(green)、脂肪質、アルデヒド的 リノレン酸 ピーナッツ油 鶏のような アーモンド油 脂肪質、ナッツのような。 月見草油 強いバター風味、鶏、卵のような とうもろこし油 鶏のような、脂肪質 サーディン油 強い魚の風味、クリーミー、脂肪質 甘い、クリーミー、バター/チーズのような パター脂肪

100 g 980 g

19

雞脂肪

強い鶏の風味、脂肪質

ヘイゼルナッツ油

脂肪質、ヘイゼルナッツのような

ココナッツ油

ゆでたポテトの皮のような

ヒマワリ油

鮮やかな鶏に似た風味

ホホバ油

新鮮な、ナッツのような、甘いシナモンのような

卵黄脂肪

強い卵の風味

# 【0059】実施例17

合計

\*第9表第4欄の鶏脂肪風味混合物

スープ用の乾燥チキン風味剤を以下の成分を加熱して 2時間還流させることによって製造した。

[0060]

酵素で処理した鶏肉粉末 200 g グルコース 40 g 40 g システイン、HCl 乾燥イーストエキス YEP 77 (1) 400 g 水

700 g

パーフェクトアミル(Perfectanyl) P10X(2) パセリ(Paselli) MD 20 (2) ポーイロン・フレーバ(Bouillon flavour) 1006 (3) イーストエキス粉末 V/OC(1) グルタミン酸モノナトリウム、laq クリーム粉末 DP 30-313 (4) 溶融チキン脂肪(37℃)

【0061】その後、200 gのパセリ(Paselli) (2) と 10 500 gの水を添加し、混合物全体をビュッヒ(Buchi) 実 験用噴霧乾燥器上で、180 ℃の入口温度と90℃の出口温 度を使用して噴霧乾燥した。

20

【0062】クリームスープベースを以下の成分を混合 することによって調製した。

[0063]

250 g 300 g 30 g 7 g 50 g 18 g 325 g 20 g 1000 g

【0064】110 gのこの混合物を1リットルの沸騰水 中に溶解した。このスープベースに、上記の乾燥チキン 風味剤の10gを添加して、完全なチキン風味を備えたチ キンスープを得た。

- (1) スコットランド、メンストリーのディスティラーズ ・コンプ・(イースト)・リミテッド(Distillers Comp (Yeast) Ltd.)
- (2) オランダ、ピーンダムのアベベ(AVEBE)
- (3) オランダ、ナーデンのクエスト・インターナショナ Jν
- (4) オランダ、ベゲールのディーエムブィーキャンピナ (DMV-Campina)

#### 【0065】 実施例18

ソースとスープ用の乾燥魚風味剤を以下のようにして 40 調製した。

【0066】50gの魚粉末、20gのグルタミン酸モノ

ナトリウム lag、5gのシステインHCl、125gの水を 混合し、還流下に1時間加熱した。第8表第3欄の処理 されたサーディン油2gを添加し、徹底的に混合し、そ の後20gのパセリ (paselli)を加え、混合物全体をビュ ッヒ実験用噴霧乾燥器上で、180 ℃の入口温度と90℃の 出口温度を使用して噴霧乾燥した。

#### 【0067】実施例19

合計

ラグー用の乾燥チキン風味剤を、酵素で処理した鶏肉 粉末30g、4gのシステインHCl、0.1gのタイムエキ ス粉末、及び30gのコンディメックス(Condinex)302 (クエスト・インターナショナルから市販されているイ ーストに基づくHVP 置換体) を混合することによって製 造した。実施例16のヒマワリ油風味混合物の100 gを50 mlのエタノールで3回抽出し、このエキスを10mlまで濃 縮することによって調製した濃縮風味混合物の1gを上 記混合物に添加した。

【手統補正書】

【提出日】平成3年12月5日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0040

【補正方法】変更

【補正内容】

[0040]

# 第10表: (加水分解) 亜麻仁油;85℃;8時間

	加力	加水分解亜麻仁油				<b></b>			
トコフェロール	0. 1	i. <b>1</b>	10, 0	50. 0	0.1	1. 0	10.0	5 <b>0</b> . 0	
ヘキサナール	30	30	60	89	100	110	20	70	
ℓ-3-ヘキセナール	76	114	630	880	260	320	280	400	
ノナナール	10	10	30	_	60	78	_	140	
c, t-2, 4-	60	90	1080	1640	550	2250	3100	5070	
ヘプタジエナール									
1, 1-2, 1-	100	146	410	560	580	866	550	67 B	
ヘプタジエナール									
<b>l-2-デセナール</b>	10	20	10		70	50	_	_	
c, 1-2, 4-	20	20	30	50	210	510	370	400	
デカジエナール									
t, t-2, t-	60	70	40	30	550	880	520	450	
デカジエナール									
				【補正	内容】				
明細書				[00	54]				
0054									

【手続補正2】

【補正対象書類名】

【補正対象項目名】0054

【補正方法】変更

第17表: 加水分解サーディン油;85℃;5時間

		グリセ	ロール	プロピレングリコ・	- ル
c-3-ヘキセナール	380	5	00	320	
c. t-2, 4-ヘプタジエナール	890	10	60	780	
1,1-2,4-ヘプタジエナー	ル	100	150	90	
l, c-2, 4-デカジエナール	,	1140	1260	1080	

# フロントページの続き

# (72)発明者 ジョン・シモンズ

アメリカ合衆国、60174 イリノイ州セイ ント・チヤールズ、カントリー・クラブ・ ロード 34ダブリユ478